

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2641086号

(45) 発行日 平成9年(1997) 8月13日

(24) 登録日 平成9年(1997) 5月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
				Z
C 0 9 K 19/32			C 0 9 K 19/32	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0		G 0 2 F 1/1335	5 1 0

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-295501

(22) 出願日 平成5年(1993) 11月25日

(65) 公開番号 特開平7-146409

(43) 公開日 平成7年(1995) 6月6日

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河田 肇

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡崎 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 鎌田 晃

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

審査官 山村 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

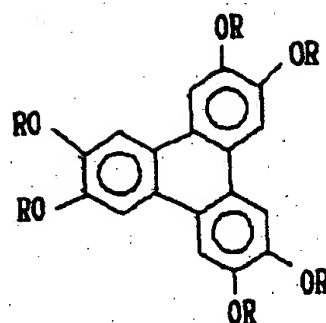
【請求項1】 ディスコティック液晶性化合物またはその混合物を、支持体上に設けられた配向膜の表面に塗設し、熱処理を施してディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成した後冷却して、これらの相のいずれかのモノドメイン性薄膜を形成することからなる光学軸がその面の法線方向から5～50度傾いている光学補償シートの製造方法。

【請求項2】 該ディスコティック液晶性化合物がトリフェニレン炭素骨格をその部分構造に有する請求項1に記載の光学補償シートの製造方法。

【請求項3】 該ディスコティック液晶性化合物が下記の一般式 (I) で表わされる請求項1又は2に記載の光学補償シートの製造方法。

【化1】

一般式 (I)



但し、Rは置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルカノイル基、置換アルケノイル基、置換アルキノイル基、置換あるいは無置換のアリーロイル基、置換あるいは無置換のアルコキシカルボニル基、置換あるいは無置換のアリーロキシカルボニル基、置換カルバモイル基または置換スルファモイル基を表わし、また各々のRは、互い

に同じでも異なってもよい。

【請求項4】 該一般式 (I) のRが、下記の一般式 (I I) の Z^2 、一般式 (I I I) の Z^3 、一般式 (I V) の Z^4 、一般式 (V) の Z^5 、一般式 (V I) の Z^6 、一般式 (V I I) の Z^7 、一般式 (V I I I) の Z^8 、または一般式 (I X) の Z^9 で表わされる請求項3に記載の光学補償シートの製造方法。

一般式 (II) $Z^2 = -CO-CR^{21}=CR^{22}-C_6H_{5-n}-R^{23}_n$

但し、 R^{21} および R^{22} は各々水素原子、ハロゲン原子または置換あるいは無置換のアルキル基を表わし、 R^{23} はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換

のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^{23} で表わされるn個の基は互いに同じでも異なってもよく、そしてnは0~5の整数を表わす。

一般式 (I I I)

$Z^3 = -CO-(CR^{31}R^{32})_m-(Y)_p-C_6H_{5-n}-R^{33}_n$

但し、 R^{31} および R^{32} は各々水素原子、ハロゲン原子または置換あるいは無置換のアルキル基を表わし、Yは酸素原子または硫黄原子を表わし、 R^{33} はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ基

または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^{33} で表わされるn個の基は、互いに同じでも異なってもよく、mは1~4の整数を表わし、pは0あるいは1を表わし、そしてnは0~5の整数を表わす。

一般式 (I V)

$Z^4 = -(CR^{41}R^{42})_m-(CR^{44}=CR^{45})_p-C_6H_{5-n}-R^{43}_n$

但し、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{44} および R^{45} は各々水素原子、ハロゲン原子または置換あるいは無置換のアルキル基を表わし、 R^{43} はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換

あるいは無置換のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^{43} で表わされるn個の基は互いに同じでも異なってもよく、mは1~5の整数を表わし、pは0、1あるいは2を表わし、そしてnは0~5の整数を表わす。

一般式 (V) $Z^5 = -(CR^{51}R^{52})_m-CO-C_6H_{5-n}-R^{53}_n$

但し、 R^{51} および R^{52} は各々水素原子、ハロゲン原子または置換あるいは無置換のアルキル基を表わし、 R^{53} はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換

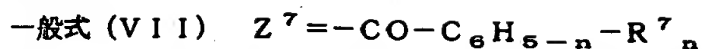
のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^{53} で表わされるn個の基は互いに同じでも異なってもよく、mは1~4の整数を表わし、そしてnは0~5の整数を表わす。

一般式 (V I) $Z^6 = -CO-C_6H_{11-n}-R^{63}_n$

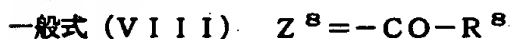
但し、 R^{63} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、

置換あるいは無置換のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^{63} で表わされるn個の基は互いに同じでも異なってもよく、そし

てnは0~11の整数を表わす。



但し、 R^7 はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、 R^7 で表わされるn個の基は互いに同じでも異なってもよく、そしてnは0~5の整数を表わす。



但し、 R^8 は、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基または置換あるいは無置換の複素環残基を表わす。



但し、 R^9 は、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基または置換あるいは無置換のアルキニル基を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子に用いるとその表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善することができる光学補償シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示素子に変換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下LCDと称す）の多くは、ねじれネマティック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方法としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0003】複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が 90° 以上ねじれたもので、急峻な電気光学特性をもつ為、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）が無くても単純なマトリックス状の電極構造で時分割挙動により大容量の表示が得られる。しかし、応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持ち、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCDなど）の表示性能を越えるまでには到らない。

【0004】TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が 90° ねじれた旋光モードの表示方式（TN型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白黒表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して最も有力な方式である。しかし、ねじれネマティック液晶を用いている為、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題点があり、CRT

の表示性能を越えるまでには到らない。

【0005】特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一對の偏光板とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。

【0006】上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からはなんら光学的な作用を及ぼさず、傾けたときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが現状である。また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマティック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重いものになっている。

【0007】さらに特開平5-80323号公報に、液晶セルに対して、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いているため、大面積の位相差フィルムを、低コストで得難いという問題点があった。

【0008】さらに、特願平5-5823号明細書に光異性化物質を用いて光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が記載されている。この方法によれば、広い視野角特性を有し、軽量で、かつ低コストの液晶表示素子が実現できる。しかし、この方法の欠点として該位相差フィルムの熱・光に対する安定性が十分でないという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、に液晶セル中を伝搬する光の偏光状態が入射方向により異なることから生じる狭い視野角特性を改善し、さらに熱、光に対する優れた耐久性を有する光学補償シートの製造方法を提供すること、及び大面積の均質な薄膜を安価に簡便に製造し得る光学補償シートの製造方法を提供すること、にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ディスコティック液晶性化合物またはその混合物を、支持体土に設けられた配向膜の表面に塗設し、熱処理を施してディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成した後冷却して、これらの相のいずれかのモノドメイン性薄膜を形成することからなる光学軸がその面の法線方向

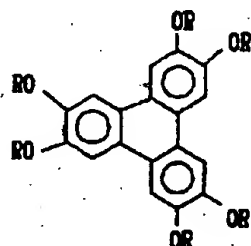
から5〜50度傾いている光学補償シートの製造方法にある。上記ディスコティック液晶性化合物はトリフェニレン炭素骨格をその部分構造に有することが好ましい。

【0011】上記ディスコティック液晶性化合物は下記の一般式(I)で表わされる化合物であることが好ましい。

【0012】

【化2】

一般式(I)



一般式(II) $Z^2 = -CO-CR^{21}=CR^{22}-C_6H_{5-n}-R^{23}_n$

但し、 R^{21} 、 R^{22} は各々水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、 R^{23} は、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ

【0013】但し、Rは置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルカノイル基、置換アルケノイル基、置換アルキノイル基、置換あるいは無置換のアリーロイル基、置換あるいは無置換のアルコキシカルボニル基、置換あるいは無置換のアリーロキシカルボニル基、置換カルバモイル基または置換スルファモイル基を表わし、また各々のRは互いに同じでも、異なってもよい。また一般式(I)のRが、下記の一般式(II)の Z^2 、一般式(III)の Z^3 、一般式(IV)の Z^4 、一般式(V)の Z^5 、一般式(VI)の Z^6 、一般式(VII)の Z^7 、一般式(VIII)の Z^8 、または一般式(IX)の Z^9 で表わされることが好ましい。

【0014】

基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表し、そのn個の置換基は互いに同じでも異なってもよい。nは0、1〜5の整数を表す。

【0015】一般式(III)

$Z^3 = -CO-(CR^{31}R^{32})_m-(Y)_p-C_6H_{5-n}-R^{33}_n$

但し、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、Yは酸素原子、硫黄原子を表し、 R^{33} は、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あ

るいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表し、そのn個の置換基は互いに同じでも異なってもよい。mは1〜4の整数、pは0あるいは1、nは0あるいは1〜5の整数を表す。

【0016】一般式(IV)

$Z^4 = -(CR^{41}R^{42})_m-(CR^{44}=CR^{45})_p-C_6H_{5-n}-R^{43}_n$

但し、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{44} 、 R^{45} は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、 R^{43} は、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアル

コキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表し、そのn個の置換基は互いに同じでも異なってもよい。mは1〜5の整数、pは0、1あるいは2、nは0あるいは1〜5の整数を表す。

【0017】

一般式(V) $Z^5 = -(CR^{51}R^{52})_m-CO-C_6H_{5-n}-R^{53}_n$

但し、 R^{51} 、 R^{52} は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、 R^{53} は、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、

置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表し、そのn個の置換基は互いに同じでも異なってもよい。mは1〜4の整数、nは0あるいは1〜5の整数を表す。

【0018】

一般式(VI) $Z^6 = -CO-C^6H_{11-n}-R^{63}_n$

但し、 R^{63} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ基または置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表わし、そのn個の基は互いに同じでも異なってもよく、そしてnは0〜11の整数を表わす。

但し、 R^7 は、ハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のシクロアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基を表し、そのn個の置換基は互いに同じでも異なってもよい。nは0あるいは1〜5の整数を表す。

【0019】

一般式(VII) $Z^7 = -CO-C_6H_{5-n}-R^7_n$

【0020】一般式(VIII) $Z^8 = -CO-R^8$

但し、 R^8 は、置換あるいは無置換のアルキル基、置換

あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、置換あるいは無置換の複素環残基を表す。

【0021】

一般式 (IX) $Z^9 = -R^9$

但し、 R^9 は、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基または置換あるいは無置換のアルキニル基を表す。

【0022】以下に、本発明を詳細に説明する。ディスコティック液晶相は、円板状分子が形成する液晶相の総称であり、その詳細は、C. Destradreらの研究報告 [Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71巻, 111頁 (1981年)] で述べられているように、円板状分子の中心コアが分子間力で柱状に積み重なった柱状相 (columnar phase) と、円板状分子が乱雑に凝集したディスコティックネマティック相と、カイラルディスコティックネマティック相に大別できることが知られている。しかし、W. H. de J. eu著のPhysical properties of liquid crystalline materials (1980 by Gordon and Breach, Science Publishers) に記載されているように、柱状相はしばしば見出されるが、本発明で用いられるディスコティックネマティック相は稀にしか見出されていない。

【0023】本発明のトリフェニレン系ディスコティック液晶が負の複屈折を有することは、B. Moureyらの研究報告 [Mol. Cryst. Liq. Cryst., 84巻, 193頁 (1982年)] で明かにされているが、この性質を光学補償シートとして応用するためには、その薄膜を構成する分子全体を室温状態で統計的に一方向に並べることが必要である。しかも、ディスコティック液晶は従来の棒状分子からなる液晶と同様に、微視的には特定の方向性をもった配向領域 (ドメイン) で構成され、巨視的には光学的異方性を示さないいわゆるマルチドメインを形成するという性質があるため、多くの場合にその薄膜は光学補償シートに利用できるほどの好ましい光学的特性を示さ

ない。

【0024】我々は、この点に関して、種々のディスコティック液晶について詳細に検討し、ディスコティックネマティック液晶相または一軸性の柱状相を形成する液晶、とりわけ下記一般式 (I) で表されるトリフェニレン系炭素骨格構造を有する化合物の薄膜が、光学補償シートとして好ましい特性をもっていることを見出した。さらに、ディスコティックネマティック液晶相または一軸性の柱状相を優先的に形成した薄膜は、モノドメイン状態になりやすく、高い光透過性、高コントラストを得やすいことがわかった。完全なモノドメイン状態を実現しなくても光学補償シートとして利用することは十分可能であるが、より完全なモノドメイン性の薄膜ほど光学特性、生産性などの点で好ましいことを知り、本発明を完成するに到った。

【0025】さらに、そのトリフェニレン系炭素骨格構造を有する化合物が、前記一般式 (I) で表されるような置換位置で置換された構造であることが好ましい。

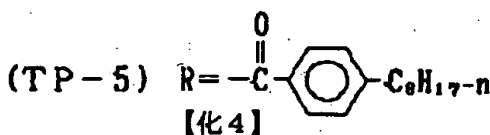
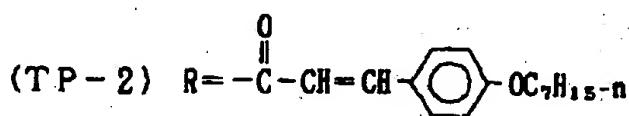
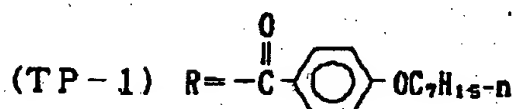
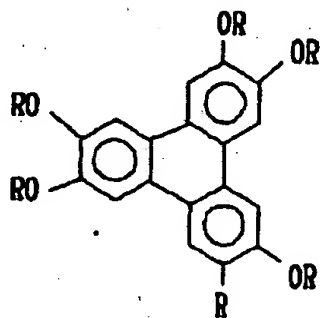
【0026】前記一般式 (I) の置換基Rは、互いに同じでも、異なってもよいが、さらに前記一般式 (I) ~ (IX) の置換基 $Z^2 \sim Z^9$ のいずれかで表される構造の化合物が好ましい。

【0027】また本発明に用いられる2, 3, 6, 7, 10, 11-位置換トリフェニレン化合物は、Macromol. Chem. Rapid Communication., 第4巻, 81-2頁 (1983) に記載された方法で1, 2-ジメトキシベンゼンの酸化的三量化反応によって6-メトキシ置換体として得られる。またAdvanced Materials. 第2巻, 40頁 (1990年) に記載される合成方法も利用できる。

【0028】以下に、本発明に用いられるトリフェニレン化合物及びその側鎖の具体例を挙げるが、それらの化合物によって本発明が限定されるものではない。

【0029】

【化3】



【化4】

【0030】

一般式 (II) $Z^2 = -CO-CR^{21}=CR^{22}-C_6H_{5-n}-R^{23}_n$

$n=0-5$

R^{21}	R^{22}	R^{23}	n
H	H	4-OC ₇ H _{15-n}	1
"	"	4-OC ₆ H _{13-n}	"
"	"	4-OC ₈ H _{17-n}	"
"	"	4-OC ₉ H _{19-n}	"
"	"	4-OC ₁₀ H _{21-n}	"
"	"	4-OC ₁₁ H _{23-n}	"
"	"	4-OC ₁₂ H _{25-n}	"
"	"	3-OC ₇ H _{15-n}	"
"	"	3,4-diOC ₄ H _{9-n}	2
"	"	3-OCH ₃ -4-OC ₇ H _{15-n}	2
"	"	4-C ₆ H _{11-cyclo}	1
"	"	4-C ₈ H _{17-n}	"
"	"	4-(CH ₂) ₃ -OCH ₂ C≡CH	"
"	"	4-(CF ₂) ₄ -CF ₃	"

【0031】

【化5】

一般式 (III) $Z^3 = -CO-(CR^{31}R^{32})_m-(Y)_p-C_6H_{5-n}-R^{33}_n$

$m=1-4$ $p=0-1$ $n=0-5$

R^{31}	R^{32}	Y	R^{33}	m	p	n
H	H	—	4-OC ₇ H _{15-n}	1	0	4
"	"	—	4-OC ₆ H _{13-n}	"	"	"
"	"	—	4-OC ₅ H _{11-n}	"	"	"
"	"	—	4-OC ₈ H _{17-n}	"	"	"
CH ₃	"	—	4-OC ₉ H _{19-n}	"	"	"
H	"	—	4-OC ₅ H _{11-n}	2	"	"
"	"	—	3,4-di-OC ₄ H _{9-n}	"	"	3
"	"	—	4-O(C ₂ H ₅ O) ₂ -CH ₃	1	"	4
"	"	—	4-OCH ₂ -(CF ₂) ₃ -H	"	"	"
"	"	O	4-OC ₇ H _{15-n}	"	1	"
"	"	O	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	"	"	"
"	"	S	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	"	"	"
"	"	NH	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	"	"	"

【0032】

【化6】

一般式 (IV) $Z^4 = - (CR^{41}R^{42})_m - (CR^{44}=CR^{45})_p - C_6H_{5-n}-R^{43}_n$
 $m=1-5 \quad p=0-2 \quad n=0-5$

R^{41}	R^{42}	R^{44}	R^{45}	R^{43}	m	p	n
H	H	—	—	4-OC ₇ H _{15-n}	1	0	4
"	"	—	—	4-OC ₆ H _{13-n}	"	"	"
"	"	—	—	4-OC ₅ H _{11-n}	"	"	"
"	"	—	—	4-OC ₈ H _{17-n}	"	"	"
"	"	—	—	4-OC ₉ H _{19-n}	"	"	"
"	"	H	H	4-OC ₇ H _{15-n}	"	1	"
"	"	"	"	4-OC ₅ H _{11-n}	"	"	"
"	"	"	"	4-OC ₅ H _{11-n}	2	0	"
"	"	"	"	3,4-di-OC ₄ H _{9-n}	1	"	3
"	"	"	"	4-O(C ₂ H ₄ O) ₂ -CH ₃	"	"	4
"	"	"	"	4-OCH ₂ -(CF ₂) ₃ -H	"	"	"
"	"	"	"	4-C ₆ H ₁₁ -cyclo	"	1	"
"	"	"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	"	0	"
"	"	"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	2	"	"
"	"	"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	3	"	"

[0033]

[化7]

一般式 (V) $Z^3 = -(CR^{51}R^{52})_m - CO - C_6H_5 - n - R^{53}_n$

$m=1-4$ $n=0-5$

R^{51}	R^{52}	R^{53}	m	n
H	H	4-OC ₇ H _{15-n}	1	4
"	"	4-OC ₆ H _{13-n}	"	"
"	"	4-OC ₅ H _{11-n}	"	"
"	"	4-OC ₈ H _{17-n}	"	"
"	"	4-OC ₉ H _{19-n}	"	"
"	CH ₃	4-OC ₇ H _{15-n}	"	"
"	H	4-OC ₅ H _{11-n}	2	"
"	"	3-OC ₅ H _{11-n}	1	"
"	"	3,4-di-OC ₄ H _{9-n}	"	3
"	"	4-O(C ₂ H ₄ O) ₂ -CH ₃	"	4
"	"	4-OCH ₂ -(CF ₂) ₃ -H	"	"
"	"	4-C ₆ H ₁₁ -cyclo	"	"
"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	"	"
"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	2	"
"	"	4-(CH ₂) ₇ -CH ₃	3	"

【0034】

【化8】

一般式 (VI) $Z^6 = -CO-C_6H_{11-n}-R^{63}_n$

$n=0-11$

R^{63}	n
$7-C_5H_{11}$	1
$7-C_7H_{15}$	"
$7-\text{---} \text{H} \text{---} C_6H_9-n$	"
$7-\text{OC}(=O)-\text{---} \text{H} \text{---} C_5H_{11}$	"
$7-\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} OC_2H_5$	"

【0035】

【化9】

一般式 (VII) $Z' = -CO-C_6H_5-n-R'_n$

$n=0-5$

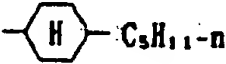
R'	n
$4-OC_7H_{15}-n$	1
$4-OC_6H_{13}-n$	"
$4-OC_5H_{11}-n$	"
$4-OC_4H_9-n$	"
$4-OC_3H_7-n$	"
$4-OC_2H_5-n$	"
$3-OC_7H_{15}-n$	"
$3,5-di-OC_5H_{11}-n$	2
$3-OC_5H_{11}-n$	1
$3,4-di-OC_4H_9-n$	"
$4-O(C_2H_4O)_2-CH_3$	"
$4-OCH_2-(CF_2)_3-H$	"
$4-\text{---}\text{H}\text{---}C_5H_{11}-n$	"
$4-(CH_2)_7-CH_3$	"
$4-(CH_2)_6-CH_3$	"
$4-(CH_2)_5-CH_3$	"

【0036】

【化10】

一般式 (VIII)

$Z^8 = -CO-R^8$

R^8
$4-C_7H_{15}-n$
$4-C_6H_{13}-n$
$4-C_5H_{11}-n$
$4-C_8H_{17}-n$
$4-C_9H_{19}-n$
$4-OC_7H_{15}-n$
$3-OC_5H_{11}-n$
$4-NHC_5H_{11}-n$
$4-SC_4H_9-n$
$4-O(C_2H_4O)_2-CH_3$
$4-OCH_2-(CF_2)_3-H$


【0037】

【化11】

一般式 (IX)

$Z^9 = -R^9$

R^9
C_7H_{15-n}
C_6H_{13-n}
C_5H_{11-n}
C_8H_{17-n}
C_9H_{19-n}
$-(C_2H_4O)_2-CH_3$
$-CH_2-(CF_2)_3-H$
$-CH_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-C_5H_{11-n}$

【0038】本発明により得られる光学補償シートは、支持体上に配向膜（保護膜）を設け、その上にディスコティック液晶の層を設けたものであるが、用途に応じて液晶層の上もしくは液晶層間に保護膜もしくは支持体が存在してもよい。

【0039】また本発明により得られる光学補償シートを構成する該ディスコティック液晶は、単独でも混合してもよい。特に適切な液晶の混合によって、相転移温度の調節、液晶相の光学的な構造形態の制御及び製膜性の改善などが効果的に行われることが多い。

【0040】支持体素材は光透過率が良好であることに加えて、光学的等方性に近いことが望ましい。従って、ガラスやゼオネックス（日本ゼオン）、ARTON（日本合成ゴム）、フジタック（富士フイルム）などの商品名で売られている固有複屈折値が小さい素材から形成された支持体が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン等の固有複屈折値が大きな素材であっても、製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方的な支持体を形成することも可能であり、それらも好適に利用される。

【0041】保護膜用素材としては、例えば、ポリメチルメタアクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイミド共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレ

ン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；及びシランカップリング剤などの有機物質を挙げることができる。また、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチルなどのラングミュア・プロジェクト法（LB法）により形成される累積膜も用いることができる。

【0042】また、配向膜（保護膜）の設置により、液晶層形成時の分子配向にしばしば大きな影響を与えることは、棒状液晶の場合にはよく知られた事実であり、無機または有機の配向膜がほとんど必ず用いられている。これは、本発明でも好ましく用いられる技術の一つであり、支持体上に設けられる配向膜（保護膜）としては、金属斜方蒸着膜のSiO斜方蒸着膜、また有機配向膜のラビングされたフッ素化ポリイミド膜等を代表的な例として挙げるることができる。

【0043】本発明の光学補償シートの製造方法では、一般的な塗布法を利用することができる。すなわち、スプレーコート、スピコート、ディップコート、カーテンコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により、乾燥工程を経て支持体上に液晶薄膜として形成できる。本発明の液晶は、側鎖の構造によって、著しく性質が異なるため、一概に用いる溶媒、濃度を特に限定でき

ないが、薄膜の均一性を考慮すると、溶解度の高い溶媒を用いるのが好ましく、塩化メチレン、クロロホルムのようなハロゲン化合物、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンのようなアミド類やイソプロパノール、パーフルオロプロパノールのようなアルコール類が好ましく用いられる。特に、本発明の該液晶では、この塗布の段階で、塗布の方向に光学軸が揃う傾向がしばしば観察された。

【0044】従って、本発明の製造方法は次のように行なわれる。少なくとも片方の界面が気相と接した状態、即ち一般的な塗布法により適当な支持体上に該液晶薄膜を形成し、乾燥後、液晶相形成温度範囲内の温度で、ディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成させつつ一定時間熱処理し、その後冷却することによって光学軸がその面の法線方向から5〜50度傾いている光学補償シートを得ることができる。

【0045】以下、図面を用いてTN型液晶表示素子を例にとり本発明の光学補償シートの作用を説明する。図1、図2は、液晶セルにしきい値電圧以上の十分な電圧を印加した場合の液晶セル中を伝搬する光の偏光状態を示したものである。コントラストの視野角特性には、特に電圧印加時の光の透過率特性が大きく寄与するため、電圧印加時を例にとり説明する。図1は、液晶セルに光が垂直に入射した場合の偏光状態を示した図である。自然光L0が偏光軸PAをもつ偏光板Aに垂直に入射したとき、偏光板Aを透過した光は、直線偏光L1となる。

【0046】TN型液晶セルに十分な電圧を印加した時の液晶分子の配列状態を、概略的に一つの液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCのようになる。液晶セルLCS中の液晶分子LCの分子長軸が光の進路と平行な場合、入射面（光の進路に垂直な面内）での屈折率の差が生じないので、液晶セル中を伝搬する常光と異常光の位相差は生じずLCセルを通過した直線偏光は液晶セルを透過しても直線偏光のまま伝搬する。偏光板Bの偏光軸PBを偏光板Aの偏光軸PAと垂直に設定すると、液晶セルを透過し他直線偏光L2は偏光板Bを透過することができず、暗状態となる。

【0047】図2は、液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。入射光の自然光L0が斜めに入射した場合、偏光板Aを透過した偏光L1はほぼ直線偏光になる（実際の場合、偏光板の特性により楕円偏光になる）。この場合、液晶の屈折率異方性により液晶セルの入射面において屈折率の差が生じ、液晶セルを透過する光L2は楕円偏光しており偏光板Bでは完全に遮断されない。このように、斜方入射においては暗状態での光の遮断が不十分となり、コントラストの大幅な低下を招き、好ましくない。

【0048】本発明は、このような斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ、視角特性を改善しようとするものである。図3に本発明による構成の一例を示した。偏光板Bと液晶セルとの間に、液晶セルの法線方向から傾いた光学軸をもつ光学異方素子RFが配置されている。この光学異方素子RFは光学軸に対して光が入射する角度が大きくなる程大きく偏光する複屈折体である。このような構成の液晶表示素子に図2の場合と同様に光が斜方入射し液晶セルを透過した楕円偏光L2は、光学異方素子RFを透過する時の位相遅延作用によって楕円偏光がもとの直線偏光に変調され、種々の斜方入射においても同一な透過率が得られる視角依存性のない良好な液晶表示素子が実現できた。

【0049】本発明によって、液晶表示素子の視野角を大幅に向上できたことについては以下のように推定している。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードでは、視野角を大きくすることに伴って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いていることになる。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN型液晶セルは、光学軸が、セルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体とみなすことができる。また、中間階調の場合には、その光学軸は更にLCセルの法線方向から傾いていくものと思われる。

【0050】液晶セルの光学軸が液晶セルの表面に対する法線方向から傾いている場合、光学軸が法線方向にある光学異方体では、その補償が不十分であることが予想される。また、液晶セルが正の一軸性光学異方体と見なせるのであれば、それを補償するためには負の一軸性光学異方体が好ましい。このような理由から本発明における、光学軸が法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体によって大幅な視野角特性が改善されたものと推定する。

【0051】本発明における負の一軸性とは、光学異方性を有するシートの3軸方向屈折率を、その値が小さい順に n_α 、 n_β 、 n_γ としたとき、 $n_\alpha < n_\beta = n_\gamma$ の関係を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。但し n_β と n_γ の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、 $|n_\beta - n_\gamma| / |n_\beta - n_\alpha| < 0.2$ であれば実用上問題ない。また、TFT、TN型液晶セルの視野角特性を大幅に改善する条件としては、光学軸はシート面の法線方向から5度〜50度傾いていることが好ましく、10度〜40度がより好ましく、10度〜30度が最も好ましい。更に、シートの厚さをDとした時、 $100 < (n_\beta - n_\alpha) \times D < 400$ nmの条件を満足することが望ましい。

【0052】合成例1：液晶化合物TP-1の合成
1-a) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキ

シトリフェニレン (a) の合成

氷冷した2リットルの三つ口フラスコに、氷水135mlを入れ、メカニカルスタラーで激しく攪拌しながら、濃硫酸490mlを徐々に添加した。次に、室温下、150gの塩化第二鉄を添加し、1時間後、さらに1, 2-ジメトキシベンゼンを30g添加した。3時間後、氷冷し、氷水1リットルを徐々に添加し、1時間後、反応混合物をガラスフィルターで濾過し、目的物の粗結晶13g (43%)を得た。

【0053】1-b) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン (b) の合成

10.3gのaを50mlのジクロロメタン中に懸濁させ、三臭化ホウ素15.5mlを徐々に添加した。2時間後、氷水500ml中に注ぎ、2.5リットルの酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、セライト濾過を行った。溶媒を減圧濃縮後、残渣をアセトニトリルとジクロロメタンの混合溶媒から再結晶し、目的物7.50g (92%)を得た。

【0054】1-c) 4-ヘプチルオキシ安息香酸 (c) の合成

1リットル三つ口フラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸エチル35.0g、臭化ヘプチル54.6g、炭酸カリウム150g及び100mlのアセトニトリルを入れ、湯浴上で加熱還流下、メカニカルスタラーで6時間激しく攪拌した。冷却後、反応混合物をセライト濾過し、残渣を300mlの酢酸エチルで洗浄した。減圧濃縮後、200mlのエタノールに再溶解し、15.0gの水酸化カリウムを溶解した水溶液40mlを徐々に滴下し、80℃で1時間加熱攪拌した。冷却後、析出した結晶を減圧濾過し、残渣をエタノール100mlで洗浄した。これを40℃の希塩酸300ml中で1時間攪拌し、減圧濾過、乾燥後、目的物40.0g (80%)を得た。

【0055】1-d) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ (4-ヘプチルオキシベンゾイルオキシ) トリフェニレン (TP-1) の合成

200mlフラスコに8.34gのcと10mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、0.70gのbと20mlのピリジンを添加し、20時間加熱還流下攪拌した。冷却後、減圧下過剰のピリジンを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて目的物を精製単離した。収量3.05g (75%)

【0056】NMR (測定溶媒 CDCl₃)

δ 0.92 (18H, t) δ 1.35 (48H, m)
δ 1.78 (12H, m) δ 3.90 (12H, t)
δ 6.65 (12H, d) δ 7.90 (12H, d)
δ 8.37 (6H, s)

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相-169℃-ディスコティックネマティック相-257℃-等方性液体相

【0057】合成例2: 液晶化合物TP-2の合成

1-e) 4-ヘプチルオキシ桂皮酸 (e) の合成

4-ヒドロキシ桂皮酸15.5g、臭化ヘプチル30.0g、炭酸カリウム50.0gをジメチルスルホキシド50mlに懸濁させ、メカニカルスタラーで激しく攪拌しつつ、湯浴上で10時間加熱した。冷却後、セライト濾過し、残渣を酢酸エチル300mlで洗浄した。これに水500mlを加え、抽出後、有機層を減圧濃縮した。これにエタノール100mlを加え、10gの水酸化カリウムを含む水溶液20mlを添加し、80℃で1時間攪拌した。冷却後、析出した結晶を減圧濾過し、残渣をエタノール100mlで洗浄した。これを40℃の希塩酸300ml中で1時間攪拌し、減圧濾過、乾燥後、目的物19.1g (78%)を得た。

【0058】1-f) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ (4-ヘプチルオキシシンナモイルオキシ) トリフェニレン (TP-2) の合成

200mlフラスコに10.4gのeと10mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、0.70gのbと20mlのピリジンを添加し、20時間加熱還流下攪拌した。冷却後、減圧下過剰のピリジンを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて目的物を精製後、アセトニトリルとアセトンの混合溶媒で再結晶した。収量3.55g (90%)

【0059】NMR (測定溶媒 CDCl₃)

δ 0.92 (18H, t) δ 1.35 (48H, m)
δ 1.78 (12H, m) δ 3.90 (12H, t)
δ 6.50 (6H, d) δ 6.65 (12H, d)
δ 7.25 (12H, d) δ 7.83 (6H, d)
δ 8.20 (6H, s)

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相-155℃-ディスコティックネマティック相-252℃-等方性液体相

【0060】

【実施例】

(光学補償シートの作成) ガラス基板上に形成した傾斜角45°、膜厚約400オングストロームのSiO₂斜方蒸着膜上に、TP-2の10%ジクロロメタン溶液を塗布・乾燥した。この状態では膜は白濁していたが、220℃で10分加熱した後、室温に冷却したところ、無色透明膜を形成していた。偏光顕微鏡で観察したところ、膜内の分子配向の乱れを表すディスクリネーションラインは観察されず、光学的にモノドメインの均質な膜を形成していることがわかった。

【0061】(性能評価)

測定には、島津製作所エリブソメーター (AEP-100) を透過モードにしてレタレーションの角度依存性を求め、その値から最適な3軸方向屈折率と光軸の方向を計算によって求めた。結晶の異常光と常光の屈折率の差

と液晶セルのギャップサイズの積が480nmで、ねじれ角が90度のTN型液晶セルに上記で作成した光学補償シートを装着し、液晶セルに対して0-5Vの30Hz矩形波におけるコントラストの角度依存性を大塚電子(株)製LCD-5000によって測定した。コントラスト10の位置を視野角と定義し、上下左右の視野角を

光学補償シート	視角特性 (0hr)		視角特性 (500hr)	
	上-下	右-左	上-下	右-左
有り	46~48	52~55	43~47	52~55
無し	23~27	33~36	23~27	33~36

【0063】上図から明かなように、本発明の光学補償シートを設けたLCDにおいては、視野角特性の著しい改善が達成されている。また、長期保存安定性も非常に優れている。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、TN型液晶表示素子の視野角特性が改善され、視認性に優れた高品位表示素子を提供することができ、更に長期間安定に高品位な画像を提供する事も出来る。また、本発明をTFTやMINなどの3端子、2端子を用いたアクティブマトリクス液晶表示素子に応用しても優れた効果が得られることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のTN型液晶表示素子の構成図と表示面に垂直に光が入射する場合の光の透過状態を説明する図である。

【図2】従来のTN型液晶表示素子の構成図と表示面に

求めた。さらに、このLCDを500時間、50℃で放置した後、上下方向の視角特性を測定した。結果を下表に示す。尚、この測定におけるTN液晶セルの偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング軸、光学補償シートの光軸の方向については、図4に示す。

【0062】

斜めに光が入射する場合の光の透過状態を説明する図である。

【図3】本発明の液晶表示素子の構成の実施例を説明する図である。

【図4】本実施例に使用した液晶表示素子の光軸方向を示す図である。

【符号の説明】

A、B：偏光板

PA、PB：偏光軸

LCS：TN型液晶セル

RF：光学異方性素子

LO：入射光

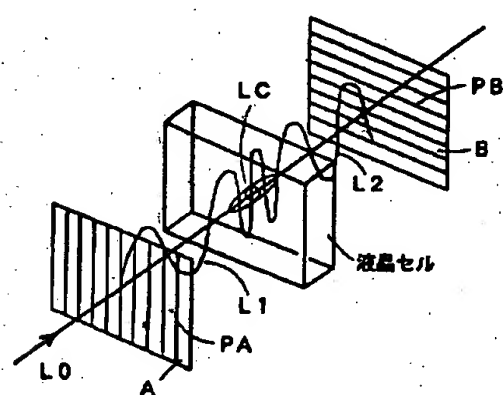
L1：偏光板Aを通過した直線偏光

L2：TN型液晶セルを通過した偏光（主に楕円偏光）

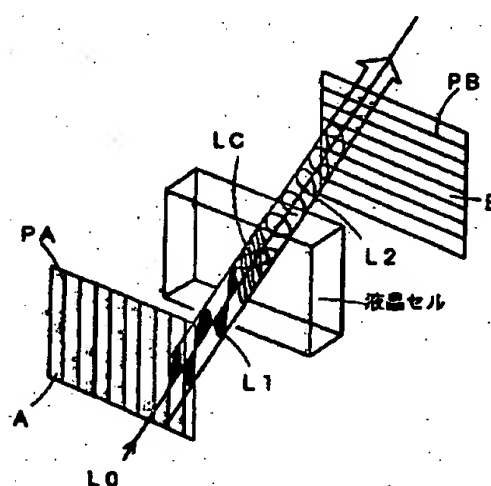
LC：TN型液晶セル内の液晶をモデル的に表現したもの

θ ：直線偏光入射角度

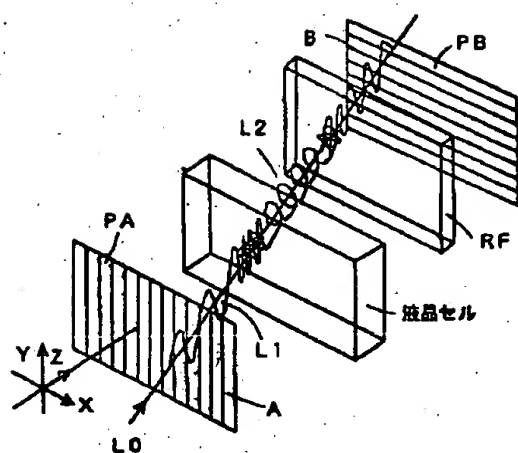
【図1】



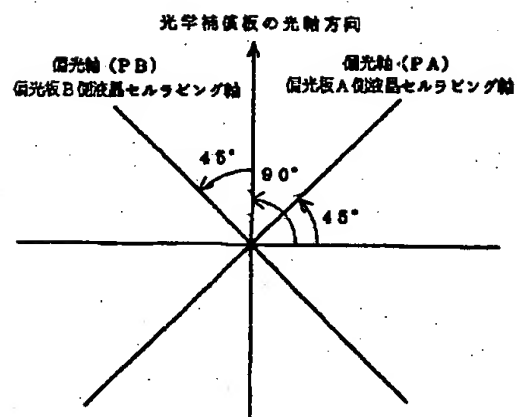
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 0 8 J 5/18

識別記号

CE Z

片内整理番号

F I

C 0 8 J 5/18

技術表示箇所

CE Z

(56) 参考文献

特開 平2-304526 (J P, A)

特開 平2-111918 (J P, A)

特開 平4-349424 (J P, A)

特開 昭60-231787 (J P, A)

特開 昭56-90878 (J P, A)

特開 平4-113301 (J P, A)

特開 平4-120512 (J P, A)

特開 平5-215921 (J P, A)

国際公開90/16005 (WO, A)

国際公開95/14652 (WO, A)

西独国特許出願公開3911620 (DE, A)

PHYSICS LETTERS 72

A (3) (1979) P. 251-254

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.